

⑤

Int. Cl.:

C 11 d, 7/42

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑥

Deutsche Kl.: 23 e, 4

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

Offenlegungsschrift 1 943 112

Aktenzeichen: P 19 43 112.0

Anmeldetag: 25. August 1969

Offenlegungstag: 4. März 1971

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität: —

⑯

Datum: —

⑰

Land: —

⑱

Aktenzeichen: —

⑤④

Bezeichnung: Antimikrobielle Wirkstoffe enthaltende Wasch-, Waschhilfs- und Reinigungsmittel

⑥①

Zusatz zu: 1 767 684

⑥②

Ausscheidung aus: —

⑦①

Anmelder: Henkel & Cie GmbH, 4000 Düsseldorf

Vertreter: —

⑦②

Als Erfinder benannt: Nösler, Heinz Günter, Dr., 4019 Monheim;
Bellingner, Horst, Dipl.-Chem. Dr., 4000 Düsseldorf;
Wessendorf, Richard, Dipl.-Chem., 3200 Essen-Heisingen

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1943112

ORIGINAL INSPECTED

● 2.71 109 810/1890

11/80

Henkel & Cie GmbH

Patentabteilung
Dr. Na/Ka4 Düsseldorf, den 22.8.1969
Henkelstraße 67

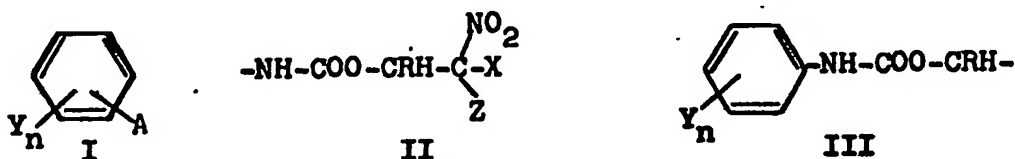
P a t e n t a n m e l d u n g

D 3802:**"Antimikrobielle Wirkstoffe enthaltende Wasch-,
Waschhilfs- und Reinigungsmittel"**Zusatz zum Patent
(D3607))

(Patentanmeldung P 17 67 684.5

Das Patent (Patentanmeldung P 17 67 684.5 (D 3607)) be-
schreibt Wasch-, Waschhilfs- und Reinigungsmittel mit einem Gehalt
an antimikrobiellen Wirkstoffen. Diese Mittel sind dadurch gekenn-
zeichnet, daß sie enthalten:

- a) 0,2 - 30, vorzugsweise 1 - 5 Gew.-% eines Nitroalkyl-N-phenyl-
carbamates der allgemeinen Formel I



wobei die in dieser Formel sowie in den Formeln II und III ver-
wandten Symbole bedeuten:

Y Fluor, Chlor, Brom, eine Trifluormethyl- oder eine Nitro-
gruppe, n die Zahlen 0 - 2, A die Carbamidsäureestergruppie-
rung der Formel II, R Wasserstoff oder einen Methylrest, X
Wasserstoff oder Brom und Z Wasserstoff, einen Methylrest,
einen Äthylrest oder die Phenylcarbamidsäureestergruppierung
der Formel III,

- b) wenigstens 5 Gew.-% und vorzugsweise wenigstens 10 Gew.-% einer
in derartigen Präparaten an sich üblichen, alkalisch reagieren-
den Gerüstsubstanz, die im Hampshire-Test ein Komplexbildungs-
vermögen von höchstens 230 mg CaCO_3/g besitzt,

- c) ggf. sonstige übliche Bestandteile von Wasch-, Waschlös- bzw. Reinigungsmitteln,

wobei sich diese Mengenangaben auf die Summe aus den Mengen der Komponente a) und den Mengen der wasserlöslichen Bestandteile der Komponenten b) und c) abzüglich etwa vorhandener Lösungsmittel beziehen.

Die obigen, unter b) definierten alkalischen Gerüstsubstanzen brauchen an sich überhaupt kein Komplexbildungsvermögen zu haben. Vorzugsweise verwendet man hier die vielfach unter der Bezeichnung "Waschalkalien" bekannten, meist anorganischen Salze. In Sonderfällen können auch freie Basen, insbesondere Ätzalkalien eingesetzt werden. Die alkalischen Gerüstsubstanzen gemäß b) können ein gewisses Komplexbildungsvermögen besitzen; sie werden rechnerisch aber nur dann als Bestandteil der Komponente b) angesehen, wenn das Komplexbildungsvermögen die oben angegebene Grenze nicht übersteigt.

Dadurch soll die Anwesenheit von Substanzen mit höheren Komplexbildungsvermögen keineswegs ausgeschlossen werden; im Gegenteil, die Gerüstsubstanzen gemäß b) sind vorzugsweise zusammen mit Komplexbildnern anwesend, deren Komplexbildungsvermögen im Hampshire-Test oberhalb von 230 mg CaCO_3 /g Komplexbildner liegt. Das Mengenverhältnis von Gerüstsubstanz zu Komplexbildner kann innerhalb weiter Grenzen schwanken. Eine synergistische Wirkung zwischen antimikrobiellem Wirkstoff und Komplexbildner (oberhalb 230 mg CaCO_3 /g) ist bereits festzustellen, wenn die Menge dieses Komplexbildners wenigstens 3, vorzugsweise wenigstens 10 Gew.-% ausmacht. Der Anteil des Komplexbildners am Gemisch aus Komplexbildner und Gerüstsubstanz b) kann 10 - 90, vorzugsweise 25 - 75 Gew.-% betragen.

Henkel & Cie GmbH

3 3002

Das Hauptpatent betrifft weiterhin Wasch-, Waschhilfs- und Reinigungsmittel, deren Zusammensetzung, abgesehen von dem antimikrobiellen Wirkstoff, der in Mengen von 0,2 - 30, vorzugsweise von 1-5 Gew.-% vorhanden ist, im allgemeinen im Bereich der folgenden Rezeptur liegt:

- 0 - 90, vorzugsweise 5 - 40 im besonderen 12 - 30 Gew.-% Tenside, einschließlich etwaiger Textilweichmacher bzw. Kombinationen von Tensiden, bestehend aus
 - 0 - 100, vorzugsweise 25 - 65 Gew.-% Tenside vom Sulfonat- und/oder Sulfattyp mit bevorzugt 8 - 18 C-Atomen im hydrophoben Rest,
 - 0 - 100, vorzugsweise 5 - 40 Gew.-% nichtionischen Tensiden,
 - 0 - 100, vorzugsweise 10 - 50 Gew.-% Seife,
 - 0 - 6, vorzugsweise 0,5 - 3 Gew.-% Schaumstabilisator,
 - 0 - 8, vorzugsweise 0,5 - 5 Gew.-% nichttensidartiger Schauminhibitor,
- 5 - 99, vorzugsweise 10 - 70 Gew.-% einer an sich üblichen, alkalisch reagierenden Gerüstsubstanz gemäß obiger Definition, die in Kombination mit Komplexbildnern gemäß obiger Definition vorliegen kann, wobei die Komplexbildner vorzugsweise wenigstens 3, insbesondere wenigstens 10 Gew.-% vom gesamten Präparat ausmachen
- 0 - 50, vorzugsweise 2 - 15 Gew.-% sonstige Waschmittelbestandteile, wie z.B. Bleichkomponenten, Schmutzträger, optische Aufheller, Enzyme, Duftstoffe, Farbstoffe, Wasser.

Wie ersichtlich, können die Mittel des Hauptpatentes auch Enzyme enthalten; sie haben in Kombination mit dem Desinfektionsmittel den Vorteil, eiweiß-, stärke- oder fetthaltige Verschmutzungen aufzulösen, die darin eventuell eingeschlossenen Mikroben freizulegen und sie mit den antimikrobiellen Wirkstoffen in Berührung zu bringen. Es sind die verschiedensten Enzymtypen erwähnt; von

besonderem praktischem Interesse sind Proteasen, Amylasen und Lipasen, vor allem die aus *Bacillus subtilis* und *Streptomyces griseus* gewonnenen enzymatischen Wirkstoffe, vor allem solche proteolytischer Natur.

Bei weiterer Bearbeitung dieses Problems wurde nun gefunden, daß proteolytische Enzyme in Kombination mit den antimikrobiellen Wirkstoffen auf die Mikroorganismen einwirken, wenn die erfindungsgemäßen Wasch-, Waschhilfs- und Reinigungsmittel Proteasen in einer solchen Menge enthalten, daß diese Menge einer Aktivität von 150 bis 10000, von vorzugsweise 300 bis 6000 LVE/g Wasch-, Waschhilfs- oder Reinigungsmittel entspricht.

Als Proteasen werden bevorzugt solche aus Bakterien oder aus anderen Mikroorganismen verwandt. Beispielsweise können folgende im Handel befindliche Enzymprodukte eingesetzt werden:

Maxatase 300 000, Koninklijke Nederlandsche Gist- en Spiritusfabriek N.V., Delft/Holland; Enzyme A.P. densified, Monsanto Company; Protease ATP 120, Rapidase, Seclin, France; Enzyme W.T. 2, Premier Malt Corp.; Protin AS 10, Daiwa Kasei, Osaka, Japan; Protin AS 20, Daiwa Kasai, Osaka, Japan; Biopraxe AL 15, Nagase & Co., Osaka, Japan; Termocym 264, Novo Industri A/S Kopenhagen, Dänemark; Rapidase 75, Rapidase, Seclin, France; Bakterien Amylase, Röhm & Haas, Darmstadt; Rhozyme H 39, Rohm & Haas, Philadelphia, Pennsylvania/USA.

Außerdem hat sich das Präparat "Lysozym" für die erfindungsgemäßen Zwecke als sehr geeignet erwiesen.

Im übrigen gelten alle Angaben des Hauptpatentes auch für die vorliegende Erfindung.//

- 5 -

ORIGINAL INSPECTED

109810/1890

Beispiele

Die folgenden Beispiele beschreiben Zusammensetzungen einiger erfindungsgemäßer Präparate. Die darin enthaltenen salzartigen Bestandteile - salzartige Tenside, andere organische Salze sowie anorganische Salze - liegen als Natriumsalze vor, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird. Die verwandten Bezeichnungen bzw. Abkürzungen bedeuten:

"ABS" das Salz einer durch Kondensieren von geradkettigen Olefinen mit Benzol und Sulfonieren des so entstandenen Alkylbenzols erhaltenen Alkylbenzolsulfonsäure mit 10-15, bevorzugt 11-13 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette,

"Alkansulfonat" ein aus Paraffinen mit 12-16 C-Atomen auf dem Wege über die Sulfoxydation erhaltenes Sulfonat,

"Es-estersulfonat" ein aus dem Methylester einer gehärteten Talgfettsäure durch Sulfonieren mit SO_3 erhaltenes Sulfonat,

"Olefinsulfonat" ein aus Olefingemischen mit 12-18 C-Atomen durch Sulfonieren mit SO_3 und Hydrolysieren des Sulfonierungsproduktes mit Lauge erhaltenes Sulfonat, das im wesentlichen aus Alkansulfonat und Oxialkansulfonat besteht, daneben aber auch noch geringe Mengen an Disulfonaten enthält. Jedes olefinsulfonathaltige Präparat wurde unter Verwendung zweier verschiedener Olefinsulfonattypen hergestellt; das eine war aus einem Gemisch geradkettiger endständiger Olefine, das andere aus einem Gemisch innenständiger Olefine hergestellt worden,

"KA-Sulfat" bzw. "TA-Sulfat" die Salze sulfatierter, durch Reduktion von Kokosfettsäure bzw. Talgfettsäure hergestellter, im wesentlichen gesättigter Fettalkohole,

"KA-ÄO-Sulfat" bzw. "TA-ÄO-Sulfat" bzw. "OA-ÄO-Sulfat" die sulfatierten Anlagerungsprodukte von 2 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Kokosfettalkohol bzw. von 3 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Talgfettalkohol bzw. von 2 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Oleylalkohol,

"OA + 5 ÄO", "OA + 10 ÄO" und "KA + 20 ÄO" die Anlagerungsprodukte von Äthylenoxid (ÄO) an technischen Oleylalkohol (OA) bzw. Kokosalkohol (KA), wobei die Zahlen die an 1 Mol Alkohol angelagerte molare Menge an Äthylenoxid kennzeichnen,

"KA + 9 ÄO + 12 PO" ein durch Umsetzen von 1 Mol "KA + 9 ÄO" mit 12 Mol Propylenoxid erhaltenes Nonionio,

"Perborat" ein etwa 10 % Aktivsauerstoff enthaltendes Produkt der ungefähren Zusammensetzung $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$,

"NTA", "EDTA" bzw. "EHDP" die Salze der Nitrilotriessigsäure, der Äthylendiamintetraessigsäure bzw. der Hydroxyäthandiphosphonsäure,

"CMC" das Salz der Carboxymethylcellulose.

Die Zusammensetzung der Fettsäuregemische, aus denen die verschiedenen, in den erfindungsgemäßen Produkten enthaltenen Seifen hergestellt wurden, sind aus der folgenden Tabelle zu entnehmen:

Zusammensetzung der den Seifen entsprechenden Fettsäuregemische

C-Zahl der Fettsäure	Gew.-% Fettsäurebestandteil bei der			
	Seife 1018	Seife 1222	Seife 1222 u	Seife 1622
C ₁₀	1	-	-	-
C ₁₂	6	18	14	-
C ₁₄	5	8	6	-
C ₁₆	28	17	13	8
C ₁₈	60	32	60	32
C ₂₀	-	4	3	12
C ₂₂	-	21	4	48

Als Schauminhibitor wurde ein Gemisch aus etwa 45 % eines Di-(alkylamino)-monochlortriazins und ca. 55 % eines N-N'-N"-Trialkylmelamins verwandt. In allen diesen Triazinderivaten lagen die Alkylreste als Gemisch von Homologen mit 8 - 18 C-Atomen vor. Mit ähnlichem Erfolg ließ sich auch das Monochlortriazinderivat oder das Trialkylmelamin verwenden. Sofern die beschriebenen Produkte synthetische Sulfate oder Sulfonate zusammen mit Seife enthielten, konnten die anderen, in der Beschreibung erwähnten, nicht tensidartigen Schauminhibitoren eingesetzt werden, wie beispielsweise Paraffinöl oder Paraffin. Bei der Herstellung der Präparate wurde der verwandte Schauminhibitor in einem geeigneten organischen Lösungsmittel gelöst oder in geschmolzenem Zustand mittels einer Düse auf das bewegte pulverförmige Präparat aufgesprüht. #

- 8 -

109810/1890

ORIGINAL INSPECTED

Als den erfindungsgemäßen antimikrobiellen Mitteln zugrunde liegende Wirksubstanz wurden nachstehende Nitroalkyl-N-phenylcarbamate untersucht.

- A 2-Nitropropyl-N-phenylcarbamat
- B 1-Methyl-2-nitropropyl-N-phenylcarbamat
- C 2-Nitrobutyl-N-phenylcarbamat
- D 2-Brom-2-nitroäthyl-N-(3-chlorphenyl)-carbamate
- E 2-Brom-2-nitrobutyl-N-(4-nitrophenyl)-carbamate
- F 2-Brom-2-nitrobutyl-N-phenylcarbamate
- G 2-Brom-2-nitrobutyl-N-(3,4-dichlorphenyl)-carbamate
- H 2-Brom-2-nitropropyl-N-phenylcarbamate
- I 2-Brom-2-nitrobutyl-N-(p-fluorphenyl)-carbamate
- K 2-Brom-2-nitropropandiol-(1,3)-bis-N-phenylcarbamate
- L 2-Brom-2-nitropropandiol-(1,3)-bis-N-(3-chlorphenyl)-carbamate
- M 2-Brom-2-nitropropandiol-(1,3)-bis-N-(3,4-dichlorphenyl)-carbamate
- N 2-Brom-2-nitropropandiol-(1,3)-bis-N-(4-nitrophenyl)-carbamate

Soweit die erfindungsgemäßen Präparate als pulverförmige Produkte vorlagen, wurden die antimikrobiellen Substanzen in der gleichen Weise eingearbeitet wie bei den Schauminhibitoren beschrieben. Allerdings wurden Schauminhibitoren und antimikrobielle Substanzen nacheinander aufgedüst.

Die Zusammensetzung der Präparate nach den Beispielen 1 - 12 ist aus den folgenden Tabellen ersichtlich. Das Zeichen "+" in der Zeile " Na_2SO_4 " bedeutet, daß geringe Mengen Natriumsulfat als Verunreinigungen durch die anionischen Tenside vorhanden waren. Die in der Zeile "Antimikr. Subst." befindlichen großen Buchstaben kennzeichnen die jeweils vorhandene Substanz; in der Zeile darunter ist deren Menge angegeben. In der letzten Zeile ist unter "Rest" kein Zahlenwert angegeben; er errechnet sich als Differenz aus 100 und den Mengen der anderen Bestandteile. Von der Substanz her gesehen, besteht der Rest zu einem wesentlichen Teil aus Wasser; sofern Na_2SO_4 nur in geringen, aus dem synthetischen anionischen Tensid stammenden Mengen vorhanden ist (Zeichen "+" in der Na_2SO_4 -Zeile der Tabelle), umfaßt der Rest auch das vorhandene Na_2SO_4 . Außerdem fallen unter den Rest auch eventuell vorhandene Farbstoffe und Duftstoffe.

Zur Herstellung der in den Beispielen beschriebenen Mittel wurden zwei verschiedene Proteasen verwandt: eine "Alkalase", deren Enzymwirkstoff aus *Bacillus subtilis* gewonnen wurde und eine andere Bakterien-Protease. Beide Produkte enthalten etwa 12 % aktives Enzym, das mit Natriumsulfat vermischt ist. Die Alkalase hatte eine Aktivität von 147 000 LVE/g, die Bakterien-Protease eine Aktivität von 116 000 LVE/g.

- 10 - N₄

Die in den Beispielen 1 - 12 beschriebenen Produkte lassen sich bevorzugt für folgende Zwecke verwenden:

- Beispiel 1: Einweich- oder Vorwaschmittel
- Beispiele 2 - 4:
und 6 - 9: Allzweckwaschmittel
- Beispiel 5: Perborat- und aufhellerfreies Buntwaschmittel
- Beispiel 10: Aufhellerfreies, jedoch perborathaltiges Buntwaschmittel
- Beispiele 11 u. 12: Feinwaschmittel, auch zur Anwendung bei pflegeleichten Textilien bestimmt.

In der Tabelle ist das Enzympräparat "Alkalase" mit A, die Bakterien-Protease mit B bezeichnet.

Alle oben beschriebenen Waschmittel können in Trommelwaschmaschinen auch bei Temperaturen von 90 - 100° C eingesetzt werden, ohne zum Überschäumen Anlaß zu geben.

Die Wasch- bzw. Vorwaschmittel nach den Beispielen 1 - 13, vorzugsweise 1 - 4, 6 - 9 und 11 - 13, können im Bedarfsfalle auch mit Aufhellern versetzt werden, wozu sich handelsübliche Baumwollaufheller, Polyamidaufheller, Polyester-aufheller oder beliebige Kombinationen dieser Aufheller eignen.

Bestandteil des Präparates	Gew.-% Bestandteil beim Präparat nach				
	B e i s p i e l				
	1	2	3	4	5
A B S	-	9,0	11,0	-	-
Olefinsulfonat	5,0	-	-	-	11,5
Seife 1018	-	-	-	-	9,0
Seife 1622	-	2,0	-	-	-
OA + 5 AO	-	-	-	-	5,0
OA + 10 AO	-	8,0	6,0	-	-
KA + 20 AO	-	-	-	11,0	-
KA + 9 AO + 12 PO	3,0	-	-	7,5	-
Schauminhibitor	0,3	-	0,5	-	0,8
Na ₂ SO ₄	-	+	+	-	+
Na ₂ O . 3,3SiO ₂	-	4,5	4,0	4,5	7,5
Na ₄ P ₂ O ₇	9,0	-	-	11,0	-
Na ₅ P ₃ O ₁₀	61,0	41,0	17,0	-	29,0
Perborat	-	16,0	19,0	16,0	-
MgSiO ₃	-	1,0	1,6	1,0	1,6
NTA	-	-	17,0	17,0	-
EDTA	0,5	-	-	-	-
EHDP	-	-	6,6	12,0	25,0
CMC	1,6	1,5	1,3	1,5	1,3
Antimikrob. Subst. Menge	F 1,9	A 3,7	H 4,1	K 2,7	J 2,4
Enzympräparat	Prote- inase	Alka- lase	Alka- lase	Prote- inase	Alka- lase
Menge d. Präp.	3,4	1,9	1,4	4,3	1,8
Rest					
Enzymaktivität LVE/g Waschmittel	3950	2790	2060	4990	2650

Bestandteil des Präparates	Gew.-% 6	Bestandteil beim Präparat nach Beispiel					
		7	8	9	10	11	12
A B S	8,5	-	-	-	-	-	-
Alkansulfonat	-	-	7,0	-	-	-	-
Fs-estersulfonat	-	6,5	-	-	-	-	-
Olefinsulfonat	-	-	-	8,0	-	-	15,0
KA-sulfat	1,6	2,8	1,2	-	-	1,5	3,2
TA-sulfat	0,5	-	-	3,0	-	1,5	-
KA-XO-sulfat	2,0	-	-	-	2,3	-	7,5
TA-XO-sulfat	-	-	-	-	-	7,5	-
OA-XO-sulfat	-	-	-	-	5,5	-	-
Seife 1018	-	-	-	-	-	4,15	-
Seife 1222	5,8	9,3	-	9,2	6,5	-	-
Seife 1222 u	-	-	6,8	-	-	-	-
OA + 5 XO	-	2,5	-	-	6,5	-	-
OA + 10 XO	-	-	2,7	4,2	-	-	-
Schauminhibitor	-	-	0,6	-	-	0,8	0,9
Na_2SO_4	+	+	+	+	5,0	16,0	9,0
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,3\text{SiO}_2$	5,0	4,0	-	4,2	3,5	3,7	-
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	25,0	24,0	34,0	18,0	30,0	31,0	44,0
Perborat	24,0	25,0	21,6	26,0	20,0	-	-
MgSiO_3	2,0	-	-	3,0	-	-	-
NTA	14,0	5,0	-	8,0	-	10,0	-
EDTA	0,22	0,25	0,5	0,4	-	-	-
CMC	1,3	1,9	1,2	1,4	1,5	1,3	1,7
Antimikrob.Subst. Menge	F 2,3	O 2,4	H 1,8	A 4,6	O 3,1	J 4,1	K 2,0
Enzympräparat Menge d.Präp.	Prote- inase 1,5	Prote- inase 2,6	Alka- lase 4,1	Prote- inase 1,4	Alka- lase 0,9	Alka- lase 0,7	Prote- inase 1,9
Rest							
Enzymaktivität LVE/g Waschm.	1740	3020	6030	1620	1320	1030	2200

Beispiel 13

Ein Vorwaschmittel, das auch bei Temperaturen bis zu 60° C eine Desinfektion ermöglicht hat folgende Zusammensetzung:

10,0	Gew. %	ABS, Alkansulfonat oder Olefinsulfonat
5,0	Gew. %	Seife 1622
0,35	Gew. %	Schauminhibitor
44,0	Gew. %	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$
6,5	Gew. %	NaOH
0,8	Gew. %	Na_2SO_4
24,0	Gew. %	antimikrobieller Wirkstoff O
6,0	Gew. %	Alkalase (Aktivität: 8 820 LVE/g Vorwaschmittel)
Rest	Gew. %	Wasser

Beispiel 14

Ein desinfizierendes Flächenreinigungsmittel hat folgende Zusammensetzung:

10,0	Gew. %	ABS
6,0	Gew. %	Isopropanol
5,0	Gew. %	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$
7,0	Gew. %	NTA
3,0	Gew. %	antimikrobieller Wirkstoff J
4,0	Gew. %	Bakterien-Protease (Aktivität: 4 640 LVE/g Flächenreinigungsmittel)
0,15	Gew. %	Parfümöl
Rest	Gew. %	Wasser

Beispiel 15

Zur Demonstration des erfindungsgemäß erzielten technischen Effektes wurden folgende Versuche durchgeführt:

Läppchen aus Körper von ca 1 cm^2 Größe wurden in Magermilch getaucht, die mit *Staphylococcus aureus* (ca. $10^9 - 10^{10}$ Keime/ml) infiziert war. Nachdem sich die Läppchen vollgesogen hatten, wurden sie aus der Magermilch entnommen, bei 37°C drei Stunden lang angetrocknet und dann zur Prüfung der antimikrobiellen Wirkung der verschiedenen Waschmittel verwandt.

Zu diesem Zweck wurden je 15 Läppchen in eine Schliffstopfenflasche gegeben, die 50 cm^3 der zu prüfenden Waschmittellösung (Waschmittelkonzentration 5 g/l) enthielt. Die Lösung war vor dem Einbringen der Läppchen auf $50 - 60^\circ \text{C}$ erwärmt; diese Temperatur wurde während der ganzen Dauer des Versuches eingehalten. Nach 5, 10, 15, 30, 45 und 60 Minuten wurden je zwei Läppchen entnommen und zweimal mit einer sterilisierten wässrigen Lösung von 3 % eines oxäthylierten Sorbitanmoleoleates (Tween 80) und 0,3 % Lecithin gespült. Die Läppchen wurden nun auf Lecithin-Bouillon-Agar, der oxäthyliertes Sorbitanmoleoleat enthielt, gegeben und mit dem gleichen Nährboden überschichtet. Nach drei Tage langem Bebrüten bei 37°C wurden die Platten makroskopisch auf Keimwachstum untersucht.

Für die Versuche wurden zwei Waschmittelmuster verwandt, die sich von dem Waschmittel nach Beispiel 3 nur dadurch unterscheiden, daß sie 2,6 Gew.-% der antimikrobiellen Substanz I enthielten; eines der beiden Waschmittelmuster enthielt darüber hinaus noch 2,1 % Alkalase, das einer Aktivität von 3090 LVE/g Waschmittel entsprach. Bei dem enzymfreien Waschmittel waren nach 10 Minuten Behandlungsdauer alle Keime abgetötet, bei dem enzymhaltigen Waschmittel war dieser Effekt bereits nach 5 Minuten erreicht.

Beispiel 16

Ein Vorwaschmittel, das bei Temperaturen bis zu 60° C eine Desinfektion ermöglicht, hat folgende Zusammensetzung:

8,0	Gew.-%	ABS, Alkansulfonat oder Olefinsulfonat
4,0	Gew.-%	Seife 1622
0,3	Gew.-%	Schauminhibitor
36,0	Gew.-%	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$
7,5	Gew.-%	NaOH
0,8	Gew.-%	Na_2SO_4
24,0	Gew.-%	antimikrobieller Wirkstoff H
4,0	Gew.-%	Bakterien-Protease (Aktivität: 4640 LVE/g Vorwaschmittel)
Rest		Wasser

Beispiel 17

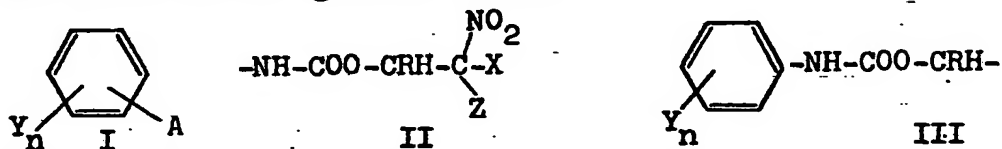
Ein Nachspülmittel für gewaschene Wäsche, das gleichzeitig Faserinkrustierungen, insbesondere kalkhaltige Faserinkrustierungen, löst, hat folgende Zusammensetzung:

30,0	Gew.-%	Perborat
20,0	Gew.-%	EHDP
10,0	Gew.-%	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
2,6	Gew.-%	antimikrobieller Wirkstoff F
8,0	Gew.-%	MgSiO_3
29,4	Gew.-%	Na_2SO_4
4,0	Gew.-%	Bakterien-Protease (Aktivität: 4640 LVE/g Nachspülmittel)

P a t e n t a n s p r ü c h e

1) Weitere Ausbildung der antimikrobielle Wirkstoffe enthalten-
den Wasch-, Waschlilfs- und Reinigungsmittel nach Patent
(Patentanmeldung P 17 67 684.5 (D 3607)), der Zusammensetzung

a) 0,2-30, vorzugsweise 1-5 Gew.-% eines Nitroalkyl-N-phenyl-
carbamates der allgemeinen Formel I



wobei die in dieser Formel sowie in den Formeln II und III
verwandten Symbole bedeuten:

Y Fluor, Chlor, Brom, eine Trifluormethyl- oder eine Nitro-
gruppe, n die Zahlen 0-2, A die Carbamidsäureestergruppierung
der Formel II, R Wasserstoff oder einen Methylrest, X Wasser-
stoff oder Brom und Z Wasserstoff, einen Methylrest, einen
Äthylrest oder die Phenylcarbamidsäureestergruppierung der
Formel III,

- b) wenigstens 5 Gew.-% einer in derartigen Präparaten
an sich üblichen, alkalisch reagierenden Gerüstsubstanz,
die im Hampshire-Test ein Komplexbildungsvermögen von
höchstens 230 mg CaCO_3 /g besitzt,
c) ggf. sonstige übliche Bestandteile von Wasch-, Waschlilfs-
bzw. Reinigungsmitteln,

wobei sich diese Mengenangaben auf die Summe aus den Mengen der
Komponente a) und den Mengen der wasserlöslichen Bestandteile
der Komponenten b) und c) abzüglich etwa vorhandener Lösungsmit-
tel beziehen, gekennzeichnet durch einen weiteren Gehalt an pro-
teolytischen Enzymen in einer Menge, die einer Aktivität von 150
bis 10000, vorzugsweise 300 bis 6000 LVE/g Wasch-, Waschlilfs-
oder Reinigungsmittel entspricht.

- 2) Wasch-, Waschlilfs- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Proteasen Bakterienproteasen enthalten.
- 3) Wasch-, Waschlilfs- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1 - 2, dadurch gekennzeichnet, daß die alkalisch reagierende Substanz gemäß Definition in Anspruch 1b) in Mengen von wenigstens 10 Gew.-% vorhanden ist.
- 4) Wasch-, Waschlilfs- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß die alkalisch reagierende Substanz gemäß Definition in Anspruch 1b) zusammen mit Komplexbildnern anwesend ist, deren Komplexbildungsvermögen im Hampshire-Test oberhalb von 230 mg CaCO_3 /g Komplexbildner liegt.
- 5) Wasch-, Waschlilfs- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Komplexbildner gemäß Anspruch 4 in Mengen von wenigstens 3, vorzugsweise von wenigstens 10 Gew.-% vorhanden ist.
- 6) Wasch-, Waschlilfs- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Komplexbildner nach Anspruch 4 in solchen Mengen anwesend ist, daß sein Anteil 10 - 90 % und vorzugsweise 25 - 75 Gew.-% des Gemisches aus Komplexbildner und alkalisch reagierender Substanz gemäß Definition in Anspruch 1b) ausmacht.
- 7) Wasch-, Waschlilfs- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,2 - 30, vorzugsweise 1 - 5 Gew.-% eines antimikrobiellen Wirkstoffes gemäß Anspruch 1 enthalten, wobei die Zusammensetzung im übrigen im Bereich der folgenden Rezeptur liegt:

- 0 - 90, vorzugsweise 5 - 40 und insbesondere 12 - 30 Gew.-% Tenside, einschließlich etwaiger Textilweichmacher bzw. Kombinationen von Tensiden, bestehend aus:
 - 0 - 100, vorzugsweise 25 - 65 Gew.-% Tenside vom Sulfonat- und/oder Sulfattyp mit bevorzugt 8 - 18 C-Atomen im hydrophoben Rest,
 - 0 - 100, vorzugsweise 5 - 40 Gew.-% nichtionischen Tensiden,
 - 0 - 100, vorzugsweise 10 - 50 Gew.-% Seife,
 - 0 - 6, vorzugsweise 0,5 - 3 Gew.-% Schaumstabilisatoren,
 - 0 - 8, vorzugsweise 0,5 - 5 Gew.-% nichttensidartigem Schauminhibitor,
 - 5 - 99, vorzugsweise 10 - 70 Gew.-% einer an sich üblichen, alkalisch reagierenden Gerüstsubstanz gemäß Anspruch 1b), die in Kombination mit Komplexbildnern (Komplexbildungsvermögen oberhalb 230 mg CaCO_3/g) vorliegen kann, wobei diese Komplexbildner in Mengen von vorzugsweise wenigstens 3 und insbesondere wenigstens 10 Gew.-% vorhanden sind.
 - 0 - 50, vorzugsweise 2 - 15 Gew.-% sonstige Waschmittelbestandteile, wie z.B. Bleichkomponenten, optische Aufheller, Schmutzträger, Enzyme, Duftstoffe, Farbstoffe und Wasser.
- 8) Wasch-, Waschhilfs- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1 - 7, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Bleichkomponenten, der einschließlich etwa vorhandener Aktivatoren und/oder Stabilisatoren 10 - 50, vorzugsweise 15 - 35 Gew.-% ausmacht.
- 9) Waschmittelstücke gemäß Anspruch 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Tensidgehalt oberhalb von 60 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 75 - 90 Gew.-% aufweisen.

10) Pastenförmige oder flüssige Wasch-, Waschhilfs- und Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie 40 - 90, vorzugsweise 50 - 85 Gew.-% an flüssigen Lösungsmitteln enthalten.

11) Antimikrobielle Wirkstoffe und eine vorzugsweise wasserunlösliche, mechanisch reinigend wirkende Komponente enthaltende Präparate, bestehend aus

30 - 99, vorzugsweise 50 - 98 und insbesondere 75 - 95 Gew.-% der genannten, mechanisch reinigend wirkenden Komponente, 70 - 1, vorzugsweise 50 - 2 und insbesondere 25 - 5 Gew.-% einer im wesentlichen wasserlöslichen Komponente gemäß Anspruch 1 - 8.

12) Wasch-, Waschhilfs- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1 - 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie als antimikrobielle Substanz die Verbindung 2-Nitropropyl-N-phenylcarbammat enthalten.

13) Wasch-, Waschhilfs- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1 - 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie als antimikrobielle Substanz die Verbindung 1-Methyl-2-nitropropyl-N-phenylcarbammat enthalten.

14) Wasch-, Waschhilfs- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1 - 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie als antimikrobielle Substanz die Verbindung 2-Nitrobutyl-N-phenylcarbammat enthalten.

15) Wasch-, Waschhilfs- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1 - 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie als antimikrobielle Substanz die Verbindung 2-Brom-2-nitroäthyl-N-(3-chlorphenyl)-carbammat enthalten. //

- 16) Wasch-, Waschlilfs- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1 - 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie als antimikrobielle Substanz die Verbindung 2-Brom-2-nitrobutyl-N-(4-nitrophenyl)-carbammat enthalten.
- 17) Wasch-, Waschlilfs- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1 - 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie als antimikrobielle Substanz die Verbindung 2-Brom-2-nitrobutyl-N-phenylcarbammat enthalten.
- 18) Wasch-, Waschlilfs- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1 - 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie als antimikrobielle Substanz die Verbindung 2-Brom-2-nitrobutyl-N-(3,4-dichlorphenyl)-carbammat enthalten.
- 19) Wasch-, Waschlilfs- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1 - 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie als antimikrobielle Substanz die Verbindung 2-Brom-2-nitropropyl-N-phenylcarbammat enthalten.
- 20) Wasch-, Waschlilfs- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1 - 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie als antimikrobielle Substanz 2-Brom-2-nitrobutyl-N-(p-fluorphenyl)-carbammat enthalten.
- 21) Wasch-, Waschlilfs- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1 - 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie als antimikrobielle Substanz die Verbindung 2-Brom-2-nitropropandiol-(1,3)-bis-N-phenylcarbammat enthalten.
- 22) Wasch-, Waschlilfs- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1 - 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie als antimikrobielle Substanz die Verbindung 2-Brom-2-nitropropandiol-(1,3)-bis-N-(3-chlorphenyl)-carbammat enthalten.
- 23) Wasch-, Waschlilfs- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1 - 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie als antimikrobielle Substanz die Verbindung 2-Brom-2-nitropropandiol-(1,3)-bis-N-(3,4-dichlorphenyl)-carbammat enthalten. //

Henkel & Cie GmbH

Seite 21 zur Patentanmeldung D 3802

24) Wasch-, Waschhilfs- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1 -11, dadurch gekennzeichnet, daß sie als antimikrobielle Substanz die Verbindung 2-Brom-2-nitropropandiol-(1,3)-bis-N-(4-nitrophenyl)-carbammat enthalten. //

H e n k e l & C i e. GmbH
i.V.

D. Haas *Dr. Nagel*
(Dr. Haas) (Dr. Nagel)

COPY